

?s pn=jp 10107302

S9 1 PN=JP 10107302  
?t s9/5

10/549900

JC17 Rec'd PCT/PTO 20 SEP 2005

9/5/1

DIALOG(R) File 347:JAPIO

(c) 2005 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

05824202 \*\*Image available\*\*  
MANUFACTURE OF SOLAR CELL

PUB. NO.: 10-107302 [\*JP 10107302\* A]  
PUBLISHED: April 24, 1998 (19980424)  
INVENTOR(s): YAMADA TAKESHI  
KAWAKAMI GOJI  
NISHIOKA TAKASHI  
YAMADA TAKUMI  
APPLICANT(s): NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT> [000422] (A Japanese  
Company or Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.: 08-258708 [JP 96258708]  
FILED: September 30, 1996 (19960930)  
INTL CLASS: [6] H01L-031/04  
JAPIO CLASS: 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components); 35.1 (NEW  
ENERGY SOURCES -- Solar Heat)  
JAPIO KEYWORD: R004 (PLASMA); R096 (ELECTRONIC MATERIALS -- Glass  
Conductors)

#### ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method by which a large silicon crystal can be formed easily on a low-cost substrate, and further a high-efficiency solar cell can be obtained by only one time heat treatment.

SOLUTION: After a first polycrystalline layer 2 is formed on a substrate 1 made of glass, metal, and so on, a first amorphous film 3 made of silicon oxide, silicon nitride, and so on is formed on the first layer 2. Next the first polycrystal 2 is exposed by forming bores 4 in this amorphous film 3 at a required distance and in a required shape, and after depositing the second amorphous film on the first amorphous film 3, the second polycrystalline layer 6 is formed by heating and crystallizing the second amorphous film. Thereby, a large silicon crystal can be easily formed on a low-cost substrate, further with only a one-time heat treatment of this silicon crystal enables obtaining of a solar cell whose structure has a high efficiency characteristic.

?

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-107302

(43)公開日 平成10年(1998) 4月24日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 L 31/04

識別記号

F I

H 0 1 L 31/04

X

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-258708

(22)出願日 平成8年(1996) 9月30日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(72)発明者 山田 武

東京都新宿区西新宿3丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(72)発明者 川上 剛司

東京都新宿区西新宿3丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(72)発明者 西岡 孝

東京都新宿区西新宿3丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 吉田 精孝

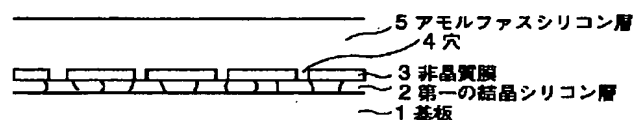
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 太陽電池の製造方法

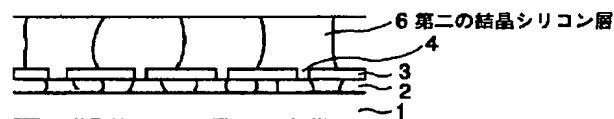
(57)【要約】

【課題】 安価な基板の上に容易に大型のシリコン結晶を形成でき、かつ一度の熱処理で高効率の太陽電池を製造する方法を提供する。

【解決手段】 ガラスや金属をはじめとする基板1上に、第一の多結晶層2を形成した後に、第一の多結晶層2上に酸化シリコンや窒化シリコンをはじめとする第一の非晶質膜3を形成し、つぎにこの第一の非晶質膜3に所定の間隔と形状で穴4を開けて第一の多結晶層2を露出させ、第一の非晶質膜3上に第二の非晶質膜を堆積させた後に、第二の非晶質膜を加熱して結晶化させて第二の多結晶層6を形成する。これにより、安価な基板の上に容易に大型のシリコン結晶を形成でき、かつ一度の熱処理で高効率特性を有する太陽電池構造を得ることが可能である。



(a)



(b)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に第一の多結晶層を形成する工程と、該第一の多結晶層上に第一の非晶質膜を形成する工程と、該第一の非晶質膜に所定の間隔と形状で穴を開ける工程と、該第一の非晶質膜上に第二の非晶質膜を堆積させる工程と、該第二の非晶質膜を加熱して結晶化させて第二の多結晶層を形成する工程とを、少なくとも一回以上有する、ことを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項2】 第一の多結晶層が、第二の多結晶層の導電性と同一の導電性の半導体であり、かつ第二の多結晶層よりも高キャリア濃度にドーピングされた、ことを特徴とする請求項1に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項3】 第一の非晶質膜に、第二の多結晶層を形成する半導体の導電性と同一の導電性を第二の多結晶層に与え得る元素が含有されている、ことを特徴とする請求項1に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項4】 第一の非晶質膜に、第二の多結晶層を形成する半導体と異なる導電性を第二の多結晶層に与え得る元素が含有されている、ことを特徴とする請求項1に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項5】 基板上に第一の多結晶層を形成する工程と、該第一の多結晶層の一部をエッチングして一部の結晶を残す工程と、該基板と残存する結晶上に非晶質膜を堆積させる工程と、該非晶質膜を加熱して結晶化させて第二の多結晶層を形成する工程とを、少なくとも一回以上有する、ことを特徴とする太陽電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、基板上に形成された積層構造により構成される太陽電池の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年のエネルギー需要の増加と石油や石炭等の化石エネルギーの埋蔵量の減少により、従来十分に活用されていなかった太陽光エネルギーを有効利用する太陽電池の重要性が増している。なかでも原料が豊富で毒性物質を含有しないシリコンやゲルマニウム等を用いたタイプの太陽電池は重要である。以下においてはシリコンを原料とした場合について中心に述べるが、他の材料系においても全く同じことがいえる。太陽電池の中でもより少ない原料で作製できる薄膜型の太陽電池は重要であり、なかでも安定な特性の期待できる薄膜型の結晶シリコンを用いた太陽電池は期待が大きくその形成のため多くの方法が提案されている。例えば基板を加熱しながらシランをはじめとしたシリコンを主成分とするガ

スを供給し結晶シリコンを堆積させる化学気相堆積法(chemical vapor deposition)や、基板上にアモルファスシリコンを堆積させた後、加熱して結晶化させる方法等がある。また、シリコン太陽電池においては電極とシリコンが接する面積においてはこれをできるだけ小さくし、他の面を誘電体で覆うことにより効率を向上できることが知られている。また、シリコンの表面を内部より高濃度のドーピングとすることによっても効率を向上できることが知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、化学気相堆積法や固相成長法を用いてガラス等の基板上に薄膜状の結晶シリコンを形成した場合、形成された薄膜状の結晶シリコンの結晶の大きさは通常 $2\mu\text{m}$ 以下であり、一方薄膜の厚さは $10\mu\text{m}$ 程度であり、結晶粒界近傍で光により発生する電子正孔対の割合は大きく、結晶粒界においては電子正孔対の結合が生じやすいため、太陽電池特性を劣化させる要因となっており、結晶粒径の拡大が必要である。さらに、電極とシリコンが接する面積を小さくし、他の面を誘電体で覆う構造を基板上の薄膜シリコンに適用することはその作成上困難があった。これらの事情は他の材料系においても全く同様である。

【0004】 本発明の目的は上記の問題点を鑑み、安価な基板の上に容易に大型のシリコン結晶を形成でき、かつ一度の熱処理で高効率の太陽電池構造を得ることのできる太陽電池の製造方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明においては、基板上に形成した多結晶の結晶の大きさを大きくするために次の方法をとっている。すなわち、ガラスや金属をはじめとする基板上に、第一の多結晶層を形成した後に、第一の多結晶層上に酸化シリコンや窒化シリコンをはじめとする第一の非晶質膜を形成し、次に、この第一の非晶質膜に所定の間隔と形状で穴を開けて多結晶層を露出させ、第一の非晶質膜上に第二の非晶質膜を堆積させた後に、第二の非晶質膜を加熱して結晶化させて第二の多結晶層を形成する。また、第一の多結晶層が第二の多結晶層の導電性と同一の導電性の半導体であり、かつ第二の多結晶層よりも高キャリア濃度にドーピングしておく。また、第一の非晶質膜に、第二の多結晶層を形成する半導体と同一の導電性を第二の多結晶層に与え得る元素を含有させておく。また、第一の非晶質膜に、第二の多結晶層を形成する半導体と異なる導電性を第二の多結晶層に与え得る元素を含有させておく。また、次の方法もとる。すなわち、ガラスや金属をはじめとする基板上に、第一の多結晶層を形成した後、第一の多結晶層の一部をエッチングして一部の結晶を残し、次に、この基板と残存する結晶上に非晶質膜を堆積させた後、この非晶質膜を加熱して残存する結晶を核として結晶化させて第

二の多結晶層を形成する。また、これらの工程を組み合わせることで複数回繰り返す。

【0006】本発明においては、第一の多結晶層が微小な結晶の集合であっても、その一部のみが開口しており、その開口部の結晶性を第二の多結晶層に伝えることにより第二の多結晶層は開口部及び第一の非晶質膜上の一部領域まで含めた範囲での結晶となることが可能で、第二の多結晶層は第一の多結晶層に比べて大きな結晶粒となることができる。さらに、第一の多結晶層が第二の多結晶層の導電性と同一の導電性であり、かつ第二の多結晶層よりも高キャリア濃度にドーピングしておくことにより、固相成長中に第一の多結晶層から第二の多結晶層に開口部より拡散し、第二の多結晶層中の他の部分よりもドーピング濃度が高くなり、いわゆるポイントコンタクトとすることができる。このポイントコンタクトは第一の多結晶層がその役目を担っている電極と光吸収層である第二の多結晶層との接続点で生ずるキャリアの消滅を最小限にとどめることが可能であり、太陽電池の高効率化の一手法として知られている。さらに、第一の非晶質膜に、第二の多結晶層を形成する半導体と同一の導電性を第二の多結晶層に与え得る元素を含有させておくことにより、固相成長中に非晶質膜から第二の多結晶層中に元素が拡散し、いわゆるバックサーフェスフィールドを形成できる。このバックサーフェスフィールドはマイノリティキャリアを押し返す力として働き、太陽電池の高効率化の一手法として知られている。さらに、第一の非晶質膜に、第二の多結晶層を形成する半導体と異なる導電性を第二の多結晶層に与え得る元素を含有させておくことにより、固相成長中に非晶質膜から第二の多結晶層中に元素が拡散し、一度の熱処理でpn接続を形成することができる。また、本発明においては第一の多結晶層が微小な結晶の集合であっても、その一部を残して他をエッチングにより除去し、その残存する結晶の結晶性を第二の多結晶層に伝えることにより第二の多結晶層は少ない数の種結晶より結晶化することが可能で、第二の多結晶層は第一の多結晶層に比べて大きな結晶粒となることができる。さらに、前記工程を組み合わせることで複数回行うことにより、第一の多結晶層より大きな第二の多結晶層と、その上の第二の多結晶層よりも大きい第三の多結晶層とすることができ、第一の多結晶層に比べて十分大きな結晶粒の多結晶層を最上層に得られる。また、pn接続の多層に形成された構造なども容易に得られる。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を説明する。以下の実施形態においては、シリコンを原料に用いた場合について述べてあるが、例えばゲルマニウムやこれらの合金であっても同様である。

【0008】図1は本発明の第一の実施形態を示すものである。図1において1は基板、2は第一の結晶シリコン層、3は非晶質膜、4は非晶質膜3に開けた穴、5は

アモルファスシリコン層、6は第二の結晶シリコン層である。基板1は熱処理温度に耐えられる材質であるならばガラスでも金属板でもよい。

【0009】図1(a)に示す如く、基板1上に化学気相堆積法(CVD)等により第一の結晶シリコン層2を形成し、ついでその上に非晶質膜3を堆積する。非晶質膜3はシリコン酸化膜やシリコン窒化膜等であり、熱処理温度に耐えられるものであればよい。次にこの非晶質膜3にフォトリソグラフィとエッチングを用いて穴4を開ける。次に、残存する非晶質膜3と穴4の上にプラズマCVD等でアモルファスシリコン層5を堆積する。これを例えば不活性雰囲気中等で600℃で加熱する。不活性雰囲気等としては必要に応じアルゴン、ヘリウム、窒素、水素等を用いることができ、また真空中でも良い。ここではアモルファスシリコン層5上に何も付けていないが、必要に応じ例えばシリコン酸化膜等を付けても良い。この加熱により、アモルファスシリコン層5は穴4より露出した第一の結晶シリコン層2の結晶状態を引き継ぎ、固相成長する際に穴4から成長するために結晶化の種の数は少なく、図1(b)に示す如く大きな結晶が成長できる。この第二の結晶シリコン層6に拡散もしくは成長や堆積法によりpn接続を形成し、太陽電池を製造する。第一の結晶シリコン層2は電極として用いることができ、光吸収層に用いるのであれば低純度の材料を用いることも可能である。この様に、大きな結晶ができるため、太陽電池の効率を向上させるのに有効である。

【0010】図2は本発明の第二の実施形態を示すものである。図中、7は高濃度の拡散領域である。その他の構成は第一の実施形態と同様である。第一の結晶シリコン層2のドーピング濃度を高くしておくことにより、加熱中にドーパントの一部が第二の結晶シリコン層6中に拡散し、第二の結晶シリコン層6の第一の結晶シリコン膜2との接続部に第二の結晶シリコン層6よりも高濃度にドーピングされた領域7が形成される。

【0011】この様な構造はポイントコンタクトと呼ばれ、第一の結晶シリコン層2と第二の結晶シリコン層6との界面で生ずるキャリアの再結合を減少させることができる。この第二の結晶シリコン層6に拡散もしくは成長や堆積法によりpn接続を形成し、太陽電池を製造する。第一の結晶シリコン層2は電極として用いることができ、光吸収層に用いるのであれば低純度の材料を用いることも可能である。この様に、一度の熱処理でポイントコンタクトも形成されるので、太陽電池を容易に製造できかつ効率を向上させるのにも有効である。

【0012】図3は本発明の第三の実施形態を示すものである。図中、8は高濃度の拡散領域である。その他の構成は第一の実施形態と同様である。第一の非晶質膜3に第二の結晶シリコン層6と同一導電性のドーパントを混入しておくことにより、加熱中にドーパントの一部が

第二の結晶シリコン層6中に拡散し、第二の結晶シリコン層6の非晶質膜3側に第二の結晶シリコン層6よりも高濃度にドーピングされた領域8が形成される。

【0013】この様な構造はバックサーフェスフィールドと呼ばれ、第二の結晶シリコン層6中のマイノリティキャリアを有効に働く方向に押し返す働きをする。この第二の結晶シリコン層6に拡散もしくは成長や堆積法によりpn接続を形成し、太陽電池を製造する。第一の結晶シリコン層2は電極として用いることができ、光吸収層に用いるのであれば低純度の材料を用いることも可能である。

【0014】この様に、一度の熱処理でバックサーフェスフィールドが形成されるため、太陽電池を容易に製造できかつ効率を向上させるのにも有効である。このとき図2に示す方法をも併用することにより、より高効率な太陽電池として好ましい形状を製造できることはいうまでもない。

【0015】図4は本発明の第四の実施形態を示すものである。図中、9は第二の導電性の拡散領域である。その他の構成は第一の実施形態と同様である。第一の非晶質膜3に第二の結晶シリコン層6と異なる導電性のドーパントを混入しておくことにより、加熱中にドーパントの一部が第二の結晶シリコン層6中に拡散し、第二の結晶シリコン層6中にpn接合が形成される。このとき第一の結晶シリコン層2には非晶質膜3と同一の導電性にドーピングされている。この様に、一度の熱処理でpn接合が形成されるため、太陽電池を容易に製造するのに有効である。

【0016】図5は本発明の第五の実施形態を示すものである。図5において1は基板、2は第一の結晶シリコン層、5はアモルファスシリコン層、6は第二の結晶シリコン層、10は微細な結晶である。基板1は熱処理温度に耐えられる材質であるならばガラスでも金属板でもよい。但し、シリコンと熱処理温度で反応しないものであることが望ましい。

【0017】図5(a)に示す如く、基板1上に化学気相堆積法(CVD)等により第一の結晶シリコン層2を形成し、ついで図5(b)に示す如く第一の結晶シリコン層2のうち一部の結晶のみが残るようにエッチングを行う。このとき例えばHF、HNO<sub>3</sub>等のうち少なくとも一つを主成分とする等方エッチング液でもよいし、できればKOH溶液、ヒドラジン、エチレンジアミン、アンモニウム水酸化物等のうち少なくとも一つを主成分とする選択エッチング溶液を用いることが好ましい。選択エッチング溶液を用いることにより、より容易に一部の結晶を残すことが可能になる。次に、図5(c)に示す如く残存する結晶10の上にプラズマCVD等でアモルファスシリコン層5を堆積する。これを例えば不活性雰囲気中等で600℃で加熱する。不活性雰囲気等としては必要に応じアルゴン、ヘリウム、窒素、水素等を用い

ることができ、また真空中でも良い。ここではアモルファスシリコン層5上に何も付けていないが、必要に応じ例えばシリコン酸化膜等を付けても良い。この加熱により、アモルファスシリコン層5は残存する結晶10の結晶状態を引き継ぎ、結晶化の種の数はい少ないため、図5(d)に示す如く大きな結晶が成長できる。この第二の結晶シリコン層6に拡散もしくは成長や堆積法によりpn接続を形成し、太陽電池を製造する。この様に、大きな結晶ができるため、太陽電池の効率を向上させるのに有効である。

【0018】図6は本発明の第六の実施形態を示すものである。図6において11は非晶質膜、12は穴、13は第二のアモルファスシリコン層、14は第三の結晶シリコン層である。他の構成は第一の実施形態と同様である。まず、第一の実施形態で説明した方法により、図6(a)に示す構造を作製する。次に、図6(b)に示す如く、第一の実施形態で説明した方法と同様に図6

(a)の構造の上に非晶質膜11を堆積する。次に、この非晶質膜11にフォトリソグラフィとエッチングを用いて穴12を開ける。次に、残存する非晶質膜11と穴12の上にプラズマCVD等でアモルファスシリコン層13を堆積する。これを例えば不活性雰囲気中等で600℃で加熱する。不活性雰囲気等としては必要に応じアルゴン、ヘリウム、窒素、水素等を用いることができ、また真空中でも良い。ここではアモルファスシリコン層5上に何も付けていないが、必要に応じ例えばシリコン酸化膜等を付けても良い。この加熱により、アモルファスシリコン層13は穴12より露出した第二の結晶シリコン層6の結晶状態を引き継ぎ、図6(c)に示す如く固相成長により大きな結晶が成長できる。このとき第一の結晶シリコン層2に比べ第二の結晶シリコン層6の結晶粒径が大きいいため、穴4に比べ穴12のピッチを大きくとることができる。そのため第三の結晶シリコン層14は第一の実施形態に比べさらに粒径を大きくすることが可能である。また、第二の結晶シリコン層6は第一の実施形態に比べ薄くて良い。また、穴12は第二の結晶シリコン層6の粒径が大きいいため、穴4に比べ大きくできる。この第三の結晶シリコン層14に拡散もしくは成長や堆積法によりpn接続を形成し、太陽電池を製造する。

【0019】図7は本発明の第七の実施形態を示すものである。図7において、15は第一のゲルマニウム層、16は第一の導電性のゲルマニウム層、17は第二の導電性のゲルマニウム層、18は第二の非晶質膜、19は第一の導電性のシリコン層、20は第二の導電性のシリコン層、21は第三の導電性のシリコン層である。他の構成は第一の実施形態と同様である。符号19までの層の作製方法は図6に示す方法と同様で、その上にCVDにより第二の導電性のシリコン層20、第三の導電性のシリコン層21の層を形成している。第一の導電性のゲ

7

ルマニウム層16は例えばp型で、第二の非晶質膜18中の成分の拡散により、第二の導電性のゲルマニウム層17はn型となっている。また、第一の導電性のシリコン層19はp+型で、第二の非晶質膜18中の成分の拡散によってもn型にはなっていない。このようにしてシリコン太陽電池とゲルマニウム太陽電池の積層構造を形成することができる。

【0020】本発明は基本的には多結晶膜の製造方法であり、本発明方法による多結晶膜を用いてTFT(thin film transistor)を作製したりもしくはSOI(silicon on insulator)基板として用いることができることはいうまでもない。

【0021】

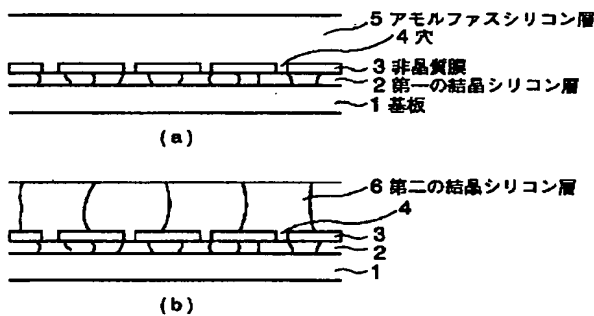
【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、安価な基板の上に容易に大型のシリコン結晶を形成でき、かつ一度の熱処理で太陽電池構造を高効率の太陽電池構造とすることが可能である。

【図面の簡単な説明】

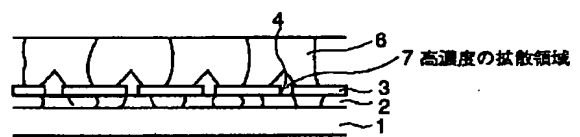
【図1】本発明の第一の実施形態を説明するための概略構成図

【図2】本発明の第二の実施形態を説明するための概略構成図

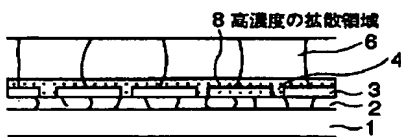
【図1】



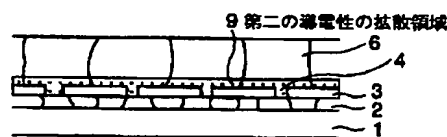
【図2】



【図3】



【図4】



【図3】本発明の第三の実施形態を説明するための概略構成図

【図4】本発明の第四の実施形態を説明するための概略構成図

【図5】本発明の第五の実施形態を説明するための概略構成図

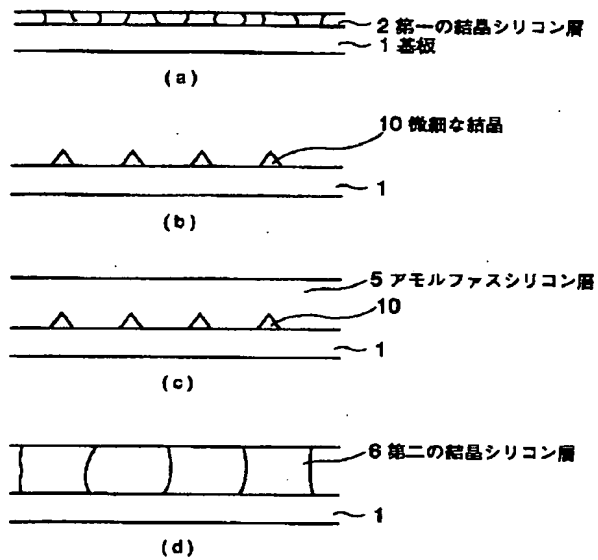
【図6】本発明の第六の実施形態を説明するための概略構成図

【図7】本発明の第七の実施形態を説明するための概略構成図

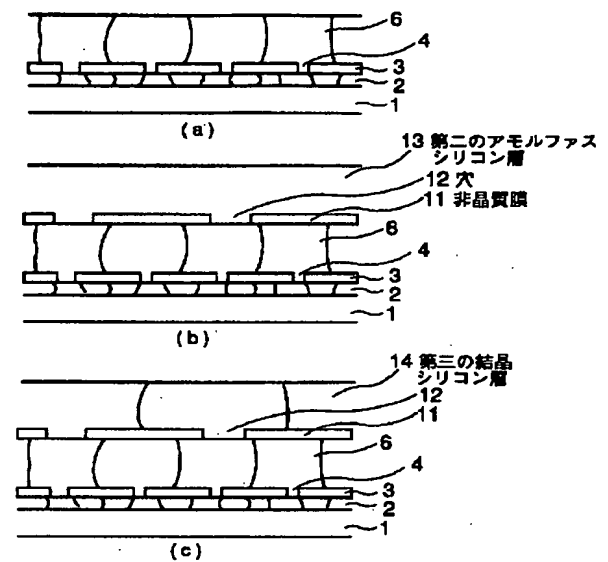
【符号の説明】

1；基板、2；第一の結晶シリコン層、3；非晶質膜、4；非晶質膜に開けた穴、5；アモルファスシリコン層、6；第二の結晶シリコン層、7、8；高濃度の拡散領域、9；第二の導電性の拡散領域、10；微細な結晶、11；非晶質膜、12；第二のアモルファスシリコン層、13；穴、14；第三の結晶シリコン層、15；第一のゲルマニウム層、16；第一の導電性のゲルマニウム層、17；第二の導電性のゲルマニウム層、18；第二の非晶質膜、19；第一の導電性のシリコン層、20；第一の導電性のシリコン層、21；第二の導電性のシリコン層

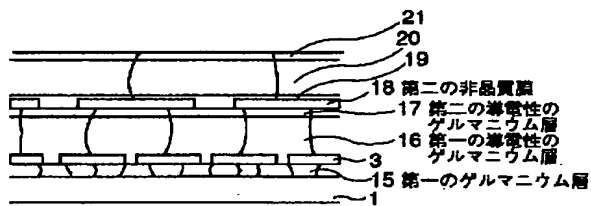
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 山田 巧

東京都新宿区西新宿3丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内